

com. to JP 57-123851

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類³ C04B 15/06; C08L 83/02 C09K 3/18</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 82/ 02546 (43) 国際公開日 1982年8月5日 (05. 08. 82)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP81/00416 (22) 国際出願日 1981年12月25日 (25. 12. 81) (31) 優先権主張番号 特願昭56-6687 (32) 優先日 1981年1月20日 (20. 01. 81) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱化成工業株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/ 出願人 (米国についてののみ) 伏木 成 (FUSHIKI, Takeshi) [JP/JP] 〒232 神奈川県横浜市長谷区六ツ川3丁目85番6号 Kanagawa, (JP) 小栗廣生 (OGURI, Yasuo) [JP/JP] 〒154 東京都世田谷区豪徳寺1丁目56番4号 Tokyo, (JP) 田川 敏 (TAGAWA, Tooru) [JP/JP] 〒194 東京都町田市小川1丁目13番1号 Tokyo, (JP) 金子 衛 (KANEKO, Mamoru) [JP/JP] 〒227 神奈川県横浜市長谷区鶴巻町81番地 Kanagawa, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁護士 長谷川 一 (HASEGAWA, Hajime), 外 〒100 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 三菱化成工業株式会社特許部内 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AU, DE, GB, NL, US. 添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING WATER-REPELLING CALCIUM SILICATE MOLDING (54) 発明の名称 撥水性珪酸カルシウム成形体の製造法 (57) Abstract A process for producing water-repelling calcium silicate molding suited as fire-resistant coating material, fire-resistant thermal insulant, or heat insulation material, which comprises adding an emulsion obtained by emulsifying dimethylpolysiloxane and/or derivative thereof with an anionic surfactant to an aqueous slurry containing calcium silicate hydrate, dehydrating and molding the resulting mixture, and drying optionally after steam curing. (57) 要約 珪酸カルシウム水和物を含む水性スラリーに、アニオン系界面活性剤で乳化して得られるジメチルポリシロキサン及び/又はその誘導体のエマルションを添加混合して脱水成形した後、乾燥または水蒸気養生後乾燥することにより、耐火被覆材、耐火断熱材、あるいは、保温・保冷材として好適な珪酸カルシウム成形体を得る。</p>		

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AT	オーストリア	KP	朝鮮民主主義人民共和国
AU	オーストラリア	LI	リヒテンシュタイン
BE	ベルギー	LK	スリランカ
BR	ブラジル	LU	ルクセンブルグ
CF	中央アフリカ共和国	MC	モナコ
CG	コンゴ	MG	マダガスカル
CH	スイス	MW	マラウイ
CN	カメルーン	NL	オランダ
DE	ドイツ	NO	ノルウェー
DK	デンマーク	RO	ルーマニア
FI	フィンランド	SE	スウェーデン
FR	フランス	SN	セネガル
GA	ガボン	SU	ソビエト連邦
GB	イギリス	TD	チャード
HU	ハンガリー	TO	トーゴ
JP	日本	US	米国

- 1 -

明 細 書

発 明 の 名 称

撥水性珪酸カルシウム成形体の製造法

技 術 分 野

- 5 本発明は、珪酸カルシウム成形体の製造方法に関するものである。

背 景 技 術

- 一般に、耐火被覆材、耐火断熱材、保温・保冷材に用いられる珪酸カルシウム成形体は熱伝導率が低いことが要求され、近年、低嵩密度で高強度の製品が生産
10 されるようになつた。

- しかしながら、製品の軽量化は本質的な空隙率の増大、即ち、潜在的な吸水量の増大をもたらす。そのため、一旦吸水すれば熱伝導率の著しい上昇が起つて、
15 断熱材、保温・保冷材としての機能を低下させるという欠点があつた。

- このため、撥水性を有する珪酸カルシウム成形体を得る試みが種々なされている。例えば、アルカリメチルシリコネートを含有する撥水剤を珪酸カルシウム成形体の表面に刷毛塗りし、次いで、乾燥する方法が知
20 られている。

しかしながら、この様な従来法を、特に低嵩密度の珪酸カルシウム成形体に適用しても、未だ表面撥水性は十分とはいえず、また、施工現場において寸法合せ等のために実施される切削、破断等により新たに生じた面に対しては改めてその面に撥水剤を塗布し、乾燥しなければならないので施工手間がかかる等著しく不便であつた。

発明の開示

本発明の目的は、嵩密度が低く、耐火性、耐熱性、機械的強度及び寸法安定性が良好で、且つ、内部迄均一に撥水化されており、耐火被覆材、耐火断熱材、或いは、保温・保冷材として好適な珪酸カルシウム成形体を提供することにある。

しかして、かかる目的は、本発明に従い、水中に分散させた石灰質原料と珪酸質原料とを加熱下反応させて得られる珪酸カルシウム水和物を含む水性スラリーに、アニオン系界面活性剤で乳化して得られるジメチルポリシロキサン及び／またはその誘導体のエマルジョンを添加混合して脱水成形した後、乾燥または水蒸気養生後乾燥することにより容易に達成される。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明で使用される珪酸カルシウム水和物スラリーは、公知の方法に従つて得られたものが使用出来る。

即ち、水中に分散させた珪酸原料および石灰原料を加熱下反応させることにより得られた珪酸カルシウム水和物、好ましくは、沈降体積が $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上のトバモライトグループの化合物から成る珪酸カルシウム水和物を含む水性スラリーが使用できる。

珪酸原料としては珪藻土、珪石等の天然品あるいはシリコンダスト、湿式燐酸製造プロセスで副生する珪弗化水素酸と水酸化アルミニウムとを反応させて得られるシリカ（以下単に湿式燐酸副生シリカという）等の工業副産物が挙げられる。これらの珪酸原料は非晶質でも結晶質でもよいが、珪藻土、湿式燐酸副生シリカ、シリコンダスト等の非晶質のものの方が沈降体積 $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の珪酸カルシウム水和物を製造し易いので好ましい。

石灰原料としては生石灰、消石灰、カーバイド滓等の従来公知のものを使用することができる。

珪酸原料と石灰原料の配合モル比（ CaO/SiO_2 ）は通常 $0.7 \sim 1.2$ の範囲から選ばれる。そしてこれら両原料は固形原料分に対して 1.5 重量倍以上の水に分散され、常法に従い $80 \sim 230^\circ\text{C}$ 、 30 分～ 10 時間水熱反応すれば、珪酸カルシウム水和物を含有する水性スラリーが得られる。

珪酸カルシウム水和物は一般にテラー（H. F. W. Taylor）著「ザケミストリーオブセメント（The

- 4 -

Chemistry of Cements)」第 1 巻第 182 頁表 II に示す分類に従つて整理されるが、本発明においては、トバモライトゲル、C-S-H (II)、C-S-H (I) 及び結晶性トバモライトから選ばれるトバモライトグループの化合物、或いはゾノトライトのいずれであつてもよい。

本発明において水性スラリー中の珪酸カルシウム水和物は、沈降体積が $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

ここで沈降体積とは次式 (I) によつて算出される値である。

$$\text{沈降体積} = \frac{V}{W} \quad \text{..... (I)}$$

式 (I) において W は原料 (石灰原料 + 珪酸原料) の総重量であり、V は反応後得られた水性スラリーを 24 時間静置後に沈降した固形分が占める体積である。実際には通常次のようにして求める。まず反応後得られた総重量 W_0 の水性スラリーから W_1 をメスシリンダーに採取し、これを 24 時間静置し、沈降した固形分が占める体積 $V_1 \text{ cm}^3$ を測定し、次式 (II) より算出する。

$$\text{沈降体積} = \frac{V_1}{W_1 \times \frac{W}{W_0}} \quad \text{..... (II)}$$

なお、 π は式(I)と同義で原料の総重量を示す。

沈降体積を $15 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上にする方法としては、反応を攪拌下、 130°C 以上、とくに $150 \sim 230^\circ\text{C}$ 、最適には $160 \sim 210^\circ\text{C}$ で実施する方法が好適である。その際、反応系は液状に保持する必要があり、従つて反応は加圧下で実施される。

かくして得られた水性スラリーに、アニオン系界面活性剤で乳化したジメチルポリシロキサン及び／またはその誘導体のエマルションを添加混合する。

10 ジメチルポリシロキサン及びその誘導体としては、通常、 25°C における粘度が $0.5 \sim 10^{10}$ センチストークス、好ましくは、 $10^2 \sim 10^8$ センチストークスのものが使用される。

具体的には、S Ξ -200（商品名、東レシリコーン
15 株製、ジメチルポリシロキサン）、KF-54 及び KF-99（以上商品名、信越化学工業株製、メチルフェニルポリシロキサン及びメチルハイドロジエンポリシロキサン）、SF-84/8（商品名、東レシリコーン株製、メチルカルボキシポリシロキサン）、両末端に
20 OH基を有する変性ジメチルポリシロキサン、アミノメチルポリシロキサン等が挙げられる。

アニオン系界面活性剤としては、式 $-\text{COOM}$ で示されるカルボン酸塩、式 $-\text{SO}_3\text{M}$ で示されるスルホン酸塩、式 $-\text{OSO}_3\text{M}$ で示される硫酸エステル塩及び式 $>\overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}-\text{OM}$

- 6 -

または $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P} < \begin{array}{l} \text{OM} \\ \text{OM} \end{array} \end{array}$ で示されるリン酸エステル塩から任意に選ばれたアニオン性付与基を有するものが使用される。なお、式中、MはK、Na、NH₄、またはトリエタノールアミンを表わす。

- 5 具体的には、例えば、ディブロジン K-25（商品名、東邦化学工業㈱製、デヒドロアビエチン酸カリウム）、ベレックス O T P、ネオベレックス F-25、ベレックス N B、デモール M L、レベノール W X、レベノール W Z、エレクトロストリッパー K 及びデモール E P（以上商品名、花王アトラス㈱製、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナ
- 10 トリウム、ポリオキシエチレンアルキルフエニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンジアルキルエーテルリン酸カリウム及びポリアクリル酸ナトリウム）、NIKKOL SMD-10（商品名、日光ケミカルズ㈱製、スチレン-マレイン酸共重合体のナトリウム塩）
- 15 等が挙げられる。
- 20

本発明のエマルションは、上記ジメチルポリシロキサン又はその誘導体 100 重量部に対し、アニオン系界面活性剤 0.1 ~ 30 重量部、好ましくは、1 ~ 15

- 7 -

重量部を添加混合し、通常の方法に従い、ホモミキサー、ホモゲナイザー、コロイドミル、超音波乳化機等の乳化機を用いて乳化することによつて容易に得ることができる。

5 また、本発明のエマルションは、 $\{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_3$ 、 $\{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_4$ 等の環状シロキサンモノマーをドデシルベンゼンスルホン酸等の酸性触媒の共存下、上記アニオン系界面活性剤により乳化重合することによつても得ることができる。

10 本発明においては、ジメチルポリシロキサン又はその誘導体のエマルションとして市販されている S Eー 490、SM-8701 及び SM-7060（以上商品名、東レシリコーン㈱製、いずれもジメチルポリシロキサンのアニオンエマルション）、SM-8706（商品名、
15 東レシリコーン㈱製、ジメチルポリシロキサン両末端 O E 基変性アニオンエマルション）等も有利に使用できる。

本発明のエマルションの水性スラリーに対する添加量は得られる珪酸カルシウム成形体の撥水性を左右するが、添加量があまり多過ぎるとエマルションに含有
20 される有機分（炭化水素基）のために、防火性・耐火性、耐熱性等の抵抗性が低下するので、通常、成形体重量当りエマルション中の固形分（不揮発分）換算で 20 重量% 以下、好ましくは、1 ～ 1.5 重量% 含有す

るように添加する。

かくして得られた水性スラリーとエマルジョンとの混合物は常法に従つて補強繊維を添加した後、加圧脱水成形される。勿論、補強繊維はスラリー製造前に予め添加しておいてもよい。その際の温度および圧力は通常 $30 \sim 80^{\circ}\text{C}$ および $1 \sim 200 \text{ Kg/cm}^2$ の範囲であり、成形体の嵩密度の調整は加圧成形機のピストンストロークの調整により行なわれる。補強繊維としては周知の種々のものがいずれも使用でき、例えば石綿、岩綿、ガラス繊維、パルプ等が使用される。普通、最終成形品中に $0.5 \sim 10$ 重量% 含有するように添加される。

次いで得られた成形体を常法に従つて加圧下で水蒸気養生、いわゆるオートクレーブ養生する。この水蒸気養生により珪酸カルシウム水和物を、トバモライトゲル、 C-S-H (I) または C-S-H (II) の場合は結晶性トバモライトまたはゾノトライトに、結晶性トバモライトの場合はゾノトライトにそれぞれ転移させる。この水蒸気養生による結晶の転移により嵩密度が低く機械的強度の優れた成形体を得ることができる。水蒸気圧は一般に高い程反応時間を短縮できるが、通常は $5 \sim 50 \text{ Kg/cm}^2$ の範囲である。最終成形品の結晶としてゾノトライトを所望する場合には $12 \sim 40 \text{ Kg/cm}^2$ 、結晶性トバモライトを所望する場合には $6 \sim 30$

Kg / cm² G 水蒸気が好適である。このような条件において前記した転移は普通容易に行なわれる。転移が所望するように行なわれない場合、このような場合は極めて稀であるが、例えばゾノトライトを所望するのに結晶性トバモライトが得られる場合は水蒸気圧を上げるか水蒸気養生の時間を延長すればよいし、また結晶性トバモライトを所望するのにゾノトライトが得られる場合は逆に水蒸気圧を下げるか水蒸気養生の時間を短縮すればよい。

10 高耐熱性の要求される用途においてはゾノトライトに転移させることが好ましい。次いで、乾燥処理すれば、所望の珪酸カルシウム成形体を得ることができる。

ゾノトライトを含む水性スラリーと前記エマルションとの混合物を脱水成形して得られる成形体の場合は、
15 前記水蒸気養生を行なうことなく、直ちに乾燥処理を行えばよい。

以上説明した本発明によれば、嵩密度が低く、耐火性、耐熱性、機械的強度及び寸法安定性が良好で、且つ、内部まで均一に撥水化された珪酸カルシウム成形
20 体 that 得られる。

発明を実施するための最良の形態

次に本発明を実施例により更に具体的に説明する。

なお、実施例中、「部」は「重量部」を示す。また、



自由破断面中芯部の撥水性（接触角）は次の様にして測定した。

即ち、成形体の破断面を水平になるように設置し、上方より静かに約 $0.05 \sim 0.1 \text{ ml}$ の水滴を滴下したときの成形体破断面と水滴外周端部の接線がなす角度を測定した。

実施例 1 ～ 3 および比較例 1 ～ 5

生石灰（ CaO 98%）43.2部に温水を加えて消化し、これに珪石（ SiO_2 97%、 Al_2O_3 1.2%、 Fe_2O_3 0.09%）46.8部を添加した後、総水量が固形分に対し30倍になるように水を加えた。この様にして得られた懸濁液をオートクレーブ中で 15 Kg/cm^2 、 200°C の条件下で2.5時間攪拌しながら反応させたところ沈降体積 23 ml/g のトバモライトグループの化合物から成る水性スラリーが得られた。この水性スラリーに、表1に示したジメチルポリシロキサン又はその誘導体9.0部をアニオン系界面活性剤1.0部にてホモミキサー中で乳化して得られたエマルジョンを不揮発分換算で成形体重量の10重量%となる様に耐アルカリガラス繊維3部とともに添加混合し、成形品嵩密度が 0.10 g/cm^3 になる様に液量を調整し加圧脱水成形した。

得られた成形体をオートクレーブに仕込み、水蒸気圧 10 Kg/cm^2 、 180°C の条件で7時間水蒸気養生

した後乾燥し、夫々厚さ 30% の成形体を得た。

これら成形体の嵩密度は $0.10 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ 、白
げ強さは $5 \pm 1.5 \text{ Kg/cm}^2$ の範囲内にあり、実施例 1 ~
13 で得られた成形体の自由破断面中芯部の撥水性は
5 表 1 に示す如く優れていた。これに対し、比較例 1 ~
5 で得られた成形体は撥水性を示さず、水を同時に
吸収した。

表 1

	ジメチルポリシロキ サン又はその誘導体	アニオン系界面活 性剤	撥 水 性 (接触角)
実施例 1	SH-200 (ジメチルポリシロキ サン)	ディプロジン K-25 (デヒドロアビエチン 酸カリウム)	度 102
実施例 2	SH-200 (ジメチルポリシロキ サン)	ベレックス O T P (ジアルキルスルホコ ハク酸ナトリウム)	108
実施例 3	SH-200 (ジメチルポリシロキ サン)	ネオベレックス F-25 (ドデシルベンゼンス ルホン酸ナトリウム)	115
実施例 4	SH-200 (ジメチルポリシロキ サン)	ベレックス N E (アルキルナフタレン スルホン酸ナトリウム)	107
実施例 5	SH-200 (ジメチルポリシロキ サン)	デモール NL (ナフタレンスルホン 酸ナトリウムホルマリ ン縮合物)	103

- 12 -

実施例 6	SH-200 (ジメチルポリシロキサン)	レベノール WX (ポリオキシエチレン アルキルエーテル硫酸 ナトリウム)	105
実施例 7	SH-200 (ジメチルポリシロキサン)	レベノール WZ (ポリオキシエチレン アルキルフェニルエー テル硫酸ナトリウム)	100
実施例 8	SH-200 (ジメチルポリシロキサン)	エレクトロストリツパー K (ポリオキシエチレン ジアルキルエーテルリ ン酸カリウム)	98
実施例 9	SH-200 (ジメチルポリシロキサン)	デモール EP (ポリアクリル酸ナト リウム)	115
実施例 10	KF-54 (メチルフェニルポリ シロキサン)	デモール EP (ポリアクリル酸ナト リウム)	112
実施例 11	KF-99 (メチルヒドロジェ ンポリシロキサン)	デモール EP (ポリアクリル酸ナト リウム)	115
実施例 12	SF-84/8 (メチルカルボキシポ リシロキサン)	デモール EP (ポリアクリル酸ナト リウム)	115
実施例 13	SH-200	NIEKOL SMD-10 (スチレン-マレイン 酸共重合体・ナトリウ ム塩)	105

比較例 1	SH-200	ノイゲンET-120 (商品名、第一工業製 薬機製、ポリオキシエ チレンアルキルエーテ ル)(非イオン性)	0 (吸水した)
比較例 2	SH-200	エマノーン4110 (商品名、花王アトラ ス機製、ポリエチレン グリコール脂肪酸エス テル)(非イオン性)	0 (吸水した)
比較例 3	SH-200	コータミン86P(商 品名、花王アトラス機 製、テトラアルキルア ンモニウム塩)(カチ オン性)	0 (吸水した)
比較例 4	SH-200	サニゾールC(商品名、 花王アトラス機製、ト リアルキルペンジルア ンモニウム塩)(カチ オン性)	0 (吸水した)
比較例 5	SH-200	—————	0 (吸水した)

実施例 1 4 ~ 1 7 および比較例 6 ~ 7

実施例 1 において、表 2 に示したジメテルポリシロ
キサン又はその誘導体のエマルションを使用するほか
は全く同様にして厚さ 3.0 mm、嵩密度 0.10 ± 0.02
g/cm³、曲げ強度 5 ± 1.5 Kg/cm の成形体を得た。そ

のうち、実施例 14 ~ 17 で得られた成形体の自由破断面中芯部の撥水性は表 2 に示す如く優れていた。これに対し、比較例 6 および 7 で得られた成形体は撥水性を示さず、水滴を瞬時に吸収した。

表 2

	ジメチルポリシロキサン又はその 誘導体のエマルション	撥水性 (接触角)
実施例 14	SH-490 (ジメチルポリシロキサンアニオンエマルション)	115 度
実施例 15	SM-8701 (ジメチルポリシロキサンアニオンエマルション)	114
実施例 16	SM-8706 (ジメチルポリシロキサン両末端 OH 基変性アニオンエマルション)	110
実施例 17	SM-7060 (ジメチルポリシロキサンアニオンエマルション)	97
比較例 6	SM-8702 (商品名、東レシリコーン特製、アミノアルキルポリシロキサンカチオンエマルション)	0 (吸水した)
比較例 7	SH-8627 (商品名、東レシリコーン特製、メチルフエニルポリシロキサンノニオンエマルション)	0 (吸水した)

- 15 -

産業上の利用可能性

以上のように、本発明方法は、耐火性、耐熱性、機械的強度及び寸法安定性が良好で、且つ、内部まで均一に撥水化された珪酸カルシウム成形体の製造法として有用である。



請 求 の 範 囲

- (1) 水中に分散させた石灰質原料と珪酸質原料とを加
熱下反応させて得られる珪酸カルシウム水和物を含
む水性スラリーに、アニオン系界面活性剤で乳化し
て得られるジメチルポリシロキサン及び／またはそ
の誘導体のエマルジョンを添加混合して脱水成形し
た後、乾燥または水蒸気養生後乾燥することを特徴
とする撥水性珪酸カルシウム成形体の製造法。
- (2) 珪酸カルシウム水和物の、次式で算出される沈降
体積が $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求
の範囲第1項記載の方法。

$$\text{沈降体積} = \frac{V}{W}$$

[W は固形原料 (石灰質原料 + 珪酸原料) の総重
量であり、V は反応後得られた水性スラリーを 24
時間静置後に沈降した固形分が占める体積を示す。]

- (3) ジメチルポリシロキサン又はその誘導体の 25°C
における粘度が $0.5 \sim 10^{10}$ センチストークスであ
ることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項記
載の方法。
- (4) ジメチルポリシロキサン及び／又はその誘導体
100重量部に対し、アニオン系界面活性剤を 0.1
～ 30重量部を添加して乳化することを特徴とする

- 17 -

請求の範囲第 1 項ないし第 3 項のいずれかに記載の方法。

- (5) エマルションの添加量が珪酸カルシウム成形体当りエマルション中の固形分換算で 1 ～ 20 重量% 相当であることを特徴とする請求の範囲第 1 項ないし第 4 項のいずれかに記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/JP81/00416

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ¹ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. Cl. ³ C04B 15/06, C08L 83/02, C09K 3/18		
II. FIELDS SEARCHED Minimum Documentation Searched ⁴		
Classification System ¹	Classification Symbols	
I P C C04B 15/06, C08L 83/02, C09K 3/18		
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched ⁵		
Tokyo Koho 1920 - 1980		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category ⁶	Citation of Document, ¹⁶ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
X	JP, A, 55-25452 (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.) 27, June, 1980 (27. 06. 80)	
Y	JP, B2, 53-31896 (Hooker Hiemie G.m.b.H) Column 5, lines 8 to 14	
A	Shikame Akira, Author "Silicone Jushi" 15, July, 1971 (15.07.71) Kogyo Chosakai P7	
	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step. "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	
* Special categories of cited documents: ¹⁵ <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>"A" document defining the general state of the art</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document cited for special reason other than those referred to in the other categories</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"P" document published prior to the international filing date but on or after the priority date claimed</p> <p>"T" later document published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application, but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ¹ March 17, 1982 (17.03.82)		Date of Mailing of this International Search Report ¹ March 29, 1982 (29.03.82)
International Searching Authority ¹ Japanese Patent Office		Signature of Authorized Officer ¹⁹

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP 81/00416

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC)		
Int. Cl. ³ C04B 15/06, C08L 83/02, C09K 3/18		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分類体系	分類記号	
IPC	C04B 15/06, C08L 83/02, C09K 3/18	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国特許公報 1920~1980		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	JP, A, 55-25452 (住友金属鉱山株式会社) 27, 6月, 1980 (27.06.80)	
Y	JP, B2, 53-31896 (フツカー・ヒエミー・GmbH) 第5欄第8~14行	
A	鹿目 彰 著「シリコン樹脂」 15, 7月, 1971 (15.07.71) 工業調査会 P7	
<p>※「X」 特に関連のある文献であつて、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>※「Y」 特に関連のある文献であつて、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによつて進歩性がないと考えられるもの</p> <p>※「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p>		
<p>※引用文献のカテゴリー</p> <p>「E」 先行文獻ではあるが国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 他のカテゴリーに該当しない文獻</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文獻</p> <p>「P」 国際出願日前でかつ優先権の主張の基礎となる出願の日以後に公表された文獻</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日以後に公表された文獻であつて出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文獻</p>		
IV. 証 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
17.03.82	29.03.82	
国際調査機関	権限のある職員	4, G 6, 5, 4, 2
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官 服 部 平 八	5, 5, 5, 5